

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003386

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0315423
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 18 March 2005 (18.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR 2004 / 003386

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 JAN. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

serja
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 P W / 210502

REMISE DES PIÈCES

Réservé à l'INPI

DATE **24 DEC 2003**

LIEU **75 INPI PARIS B**

N° D'ENREGISTREMENT **0315423**

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI **24 DEC. 2003**

Vos références pour ce dossier
(facultatif) **B0450**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Frédéric BENKOUA
Avocat à la Cour
146-150, avenue des Champs-Élysées
75008 PARIS (FRANCE)

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

VERRE AMBRE, PROCEDE DE FABRICATION D'EBAUCHES D'AMPOULE TEINTÉE ET AMPOULES
TEINTÉES OBTENUES AVEC UN TEL VERRE

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

VERMONT

Prénoms

Forme juridique

société anonyme

N° SIREN

3 5 0 0 5 6 9 8 4

Code APE-NAF

2 6 1 J

Domicile
ou
siège

Rue

RN 19

Code postal et ville

1 0 2 7 0 MONTIERAMEY

Pays

FRANCE

Nationalité

française

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2^{ème} page


**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 24 DEC 2003 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0315423 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
---	--

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	BENECH
Prénom	Frédéric
Cabinet ou Société	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue 146-150, avenue des Champs-Élysées
	Code postal et ville [7 5 10 10 18] PARIS
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 56 59 60 61
N° de télécopie (facultatif)	01 56 59 60 79
Adresse électronique (facultatif)	benech@benech.com
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [] [] [] [] []	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE	
(Nom et qualité du signataire) BENECH Frédéric (Avocat - Mandataire)	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

VERRE AMBRE, PROCEDE DE FABRICATION D'EBAUCHES
D'AMPOULE TEINTEE ET AMPOULES TEINTEES OBTENUES AVEC
UN TEL VERRE

5

La présente invention concerne un verre ambré teinté dans la masse formé à partir d'un mélange vitrifiable à base d'une composition silico-sodo-calci-que.

10 Elle concerne également un procédé de fabrication d'une ébauche en verre ambré et une ampoule obtenue avec une telle ébauche.

Par couleur ambrée il faut entendre des couleurs qui vont du jaune à l'orange telles que définies par
15 les normes internationales et notamment dans le référentiel de la commission internationale de l'éclairage connu sous la dénomination CIE1931.

La commission internationale de l'éclairage a en effet défini un standard de couleur pour la lumière
20 utilisable sur les véhicules à travers la norme SAE J578 dont les limites pour l'ambre sont les suivantes :

Limite vers le rouge $y = 0,390$

Limite vers le blanc $y = 0,79 - 0,67x$

25 Limite vers le vert $y = x - 0,12$

Ceci peut être traduit par un premier quadrilatère élargi dont la représentation graphique se trouve sur le diagramme montrant l'espace colorimétrique normalisé et qui est donné sur la figure 2
30 accompagnant la présente description.

La standardisation européenne CEE a quant à elle déterminé la réglementation (ECE37) et fixé les limites du champ de tolérance colorimétrique réduit concernant les ampoules clignotantes utilisées en circulation routière comme suit :

Limite vers le jaune $y \leq 0,429$

Limite vers le rouge $y \leq 0,398$

Limite vers le blanc $z \leq 0,007$

Ici encore, ces limites peuvent être représentées par un second quadrilatère, inclus dans le premier (cf figure 2).

Traditionnellement ces couleurs sont obtenues dans les verres de base sodo-calcique par l'addition de cadmium et de sélénium sous forme CdS-Se-CdS , 3CdSe .

Ce type de coloration obtenue sur des ampoules soufflées et formées à la sortie du four de fusion du verre, a été mis en oeuvre depuis de nombreuses années pour la fabrication de lampes destinées à la signalisation.

La production de ce type d'ampoules, comme celle par exemple de tubes en verre à base sodo-calcique présentant une coloration grâce à l'ajout de cadmium/sélénium, a été remise en cause à partir de 1994 par l'apparition d'un procédé de fabrication d'ampoules laquées orangées dont le coût s'est révélé inférieur à celui des ampoules teintées dans la masse, ainsi que par une directive européenne (n° 91/338/CEE du 18/06/1991) incitant à restreindre l'usage de certains métaux lourds dont le cadmium fait parti.

L'opération de laquage consiste à revêtir une ampoule en verre clair d'un vernis ou d'une laque à base de pigments organiques pour lui donner la teinte ambrée.

5 Ce procédé comporte cependant des inconvénients. En effet il est maintenant établi après plusieurs années d'étude et d'utilisation que la qualité et la durabilité du revêtement se dégrade dans le temps. Avec son vieillissement la teinte s'éclaircit
10 nettement, les chocs thermiques répétés finissant également par décoller le revêtement par plaque ou par le craqueler.

La présente invention vise à pallier ces inconvénients et propose un verre ambré, un procédé
15 de fabrication d'ébauches en verre ambré et une ampoule ainsi teintée répondant mieux que ceux antérieurement connus aux exigences de la pratique, notamment en ce qu'elle propose un verre dénué de matériaux toxiques assujettis à réglementations et/ou
20 dangereux pour l'environnement tel que le plomb, le cadmium, le sélénium, ou le chrome, en ce que le verre obtenu présente une couleur réalisée directement sans opération intermédiaire ou supplémentaire de remontée durable en température
25 (par durable il faut entendre plus de quelques minutes, par exemple trente minutes ou une heure), en ce que ladite couleur s'inscrit dans le cadre des normes internationales de la signalisation en vigueur, est stable dans le temps et n'est pas
30 sensible aux chocs thermiques, et en ce que elle permet une cadence de fabrication importante (par

exemple 90 ébauches à la minute) pour un coût amélioré.

Dans ce but la présente invention propose notamment un verre ambré teinté dans la masse formé à
5 partir d'un mélange vitrifiable à base d'une composition silico-sodo-calcique, caractérisé en ce que ledit mélange comprend pour 100% en poids de mélange, de 0,01% à 1% en poids de bisulfure de Molybdène, de 0,01% à 7% en poids de sulfure de
10 Strontium et du Soufre.

Dans des modes de réalisation avantageux on a de plus recours à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- le % de sulfure de Strontium est inférieur ou
15 égal à 3,5% du poids du mélange;
- le % de bisulfure de Molybdène est inférieur ou égal à 0,3% du poids du mélange;
- le taux de fer du mélange est inférieur à 0,04% ;
- 20 - le taux de Soufre du mélange est compris entre 1% et 2% ;
- le mélange comporte jusqu'à 0,2% d'aluminium en poudre.

L'invention propose également un verre ambré
25 teinté dans la masse obtenu à partir d'un mélange, ledit verre comprenant pour 100% en poids de verre fondu

- SiO₂ : entre 65 et 72% (Pourcentages en masse pondérale)
- 30 B₂O₃ : entre 0,5 et 3%
- Na₂O : entre 5 et 15%

K₂O : entre 5 et 15%

Li₂O : entre 0.2 et 2%

CaO : entre 1 et 5%

BaO : entre 0,5 et 4%

5 Al₂O₃ : entre 0,5 et 3%

MoO₃ : entre 0,05 et 0,5%

SO₃ : entre 0,1 et 0,7%

le MoO₃ et le SO₃ étant obtenus à partir du bisulfure de Molybdène MoS₂, du sulfure de Strontium SrS et du
10 soufre S tels que le rapport MoS₂/Sr + S dans le mélange soit compris entre 0,015 et 0,04. Avantageusement le rapport est compris entre 0,03 et 0,038.

L'invention propose également un procédé
15 d'obtention du verre ambré tel que décrit ci-avant.

Elle propose aussi un procédé de fabrication d'une ébauche en verre ambré à partir d'un mélange à base d'une composition silico-sodo-calcique, caractérisé en ce que on réalise le mélange en additionnant à la
20 composition, pour 100% en poids de mélange, de 0,01% à 1% en poids de bisulfure de Molybdène, de 0,01% à 7% en poids de sulfure de Strontium et du Soufre, puis on élabore le verre à partir dudit mélange dans un four de façon connue en elle même, et on forme
25 directement l'ébauche dans sa couleur définitive par soufflage d'une goutte de verre sans traitement thermique complémentaire autre que le refroidissement contrôlé pour éliminer les contraintes thermiques.

Classiquement ce refroidissement consiste à
30 refroidir lentement (20 à 30 minutes) les ébauches de

verre formées d'environ 550°C jusqu'à la température ambiante.

Avec le procédé selon l'invention et le dispositif qui le met en œuvre on peut ainsi traiter de l'ordre
5 de 70 à 100 gouttes de verre à la minute.

Avantageusement le procédé est caractérisé en ce que le pourcentage de sulfure de Strontium est inférieur ou égal à 3,5% du poids du mélange.

Dans un mode de réalisation avantageux le procédé
10 est caractérisé en ce que le pourcentage de bisulfure de Molybdène est inférieur ou égal à 0,3% du poids du mélange.

Egalement avantageusement on élimine les particules de fer de façon magnétique pour que le
15 taux du fer du mélange soit inférieur à 0,04%.

Encore avantageusement le taux de soufre du mélange est compris entre 1 et 2%.

Dans un autre mode de réalisation avantageux on contrôle la nuance de la teinte du verre en modifiant
20 les paramètres d'oxydoréduction à l'intérieur du four de chauffe par ajustement de la quantité d'un réducteur à base de poudre métallique jusqu'à hauteur de 0,3% en poids du mélange.

L'invention propose également une ampoule en verre
25 ambré pour un système d'éclairage, par exemple domestique et de décoration, obtenue à partir d'une ébauche et d'un procédé tels que décrits ci-avant, ou encore pour utilisation comme clignotant ou comme moyens de signalisation d'automobiles.

30 L'ébauche formée à partir d'une goutte de verre dès la sortie du four, et dont la teinte ambrée

rentre dans les normes de couleurs requises est ainsi obtenue de façon définitive sans traitement thermique ou tout autre opération complémentaire nécessaires pour figer la teinte connue dans le cadre des
5 procédés de l'art antérieur.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs.

La description se réfère aux dessins qui
10 l'accompagnent dans lesquels :

- La figure 1 est une vue latérale d'une ampoule réalisée avec un verre fabriqué selon l'invention.

- Les figures 1A à 1C sont des vues latérales d'ébauches en verre pour différentes formes
15 d'ampoules selon l'invention.

- La figure 2 donne le diagramme montrant l'espace colorimétrique normalisé dans lequel se placent de façon fiable et stable les colorations des ampoules selon l'invention.

- La figure 3 est une vue en perspective schématique d'un dispositif mettant en œuvre un mode de réalisation du procédé selon l'invention.

- La figure 4 est une vue schématique montrant les étapes de formation par soufflage des ébauches avec
25 le dispositif de la figure 3.

La figure 1 montre une ampoule 1, comprenant une ébauche de verre 2, en forme de fuseau, à base de verre du type $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-RO}$ où R_2 est un élément alcalin et RO un élément alcalino-terreux.

30 L'ébauche est de couleur orange. Elle est obtenue à partir d'un mélange vitrifiable formé avec du sable

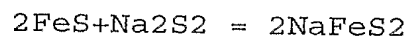
de la région de Fontainebleau (France) et comprend par exemple 3,5% de sulfure de strontium (SrS), 0,8% de soufre (S), 0,25% de bisulfure de molybdène (MoS₂) et 0,2% d'aluminium en poudre (Al) avec un taux de
5 fer (Fe₂O₃) inférieur à 0,04%, le sulfure et le soufre étant utilisés séparément.

L'ampoule 1 comprend de façon connue en elle-même un culot 3 de connexion avec un système d'alimentation électrique, et un filament 4.

10 On sait qu'en présence de soufre dans des conditions de fusion, celui-ci forme des sulfures et polysulfures qui, avec les oxydes de fer présents dans le mélange, développent une teinte allant des marrons clairs aux bruns en fonction de l'équilibre
15 ionique des arrangements des ions Fe²⁺, Fe³⁺, S²⁻ et S²⁻⁴.

En tenant compte de ce constat, on va utiliser dans le mélange selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici, des
20 matières sélectionnées pour leur faible teneur en fer et/ou que l'on va épurer de leurs particules métalliques, par exemple par passage au travers de grilles magnétiques, pour obtenir les teintes de verre ambré recherchées.

25 On a également observé que la formation de sulfo ferrites alcalins selon la réaction :



exerçait une influence difficilement maîtrisable sur la teinte, qui a ainsi tendance à devenir marron
30 lors des traitements thermiques du verre.

En utilisant de façon conjointe selon l'invention des sulfures et du soufre (dont l'oxydation ou la décomposition se produisent à des températures très différentes), on favorise cependant l'équilibre ce
5 qui permet de mieux s'approcher de la teinte ambrée recherchée.

Dans le mode de réalisation plus particulièrement décrit, cet équilibre est encore renforcé par la présence de réducteur tel que l'aluminium en poudre,
10 une forte oxydation conduisant toujours à une dérive progressive de la couleur vers les marrons.

Quant au Molybdène de solubilité réduite dans le verre (<1%), l'homme du métier sait qu'un surdosage peut s'assimiler à hautes températures à une solution
15 en sursaturation qui va cristalliser lors du refroidissement ou d'un maintien à basse température, la présence de fer accentuant le phénomène jusqu'à créer du « verre aventurine ».

En fait, il a été observé par l'inventeur que la
20 présence conjointe d'éléments sulfure, soufre et molybdène avec un faible taux de fer, et selon les propositions induites par le mélange décrit ci-avant, permettait de façon inattendue le développement d'une teinte allant du jaune au rouge orangé en passant par
25 des orangés, teinte dont les coordonnées chromatiques s'inscrivaient de façon répétitive dans les normes internationales actuellement en vigueur en signalisation, pour des températures de fonctionnement correspondant aux fourchettes
30 classiques de fusion.

Ainsi les courbes de transmission réalisées sur des séries d'échantillons obtenus avec le procédé selon l'invention, à partir de mesures effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-VIS-NIR lambda 19 Perkins
5 Elmer, démontrent une excellente absorption dans les ultra-violets ainsi que dans le domaine visible jusqu'à 500 nanomètres.

En d'autres termes la totalité des bleus et une partie des verts se trouvent absorbés, seuls les
10 jaunes et rouges étant transmis.

Bien que l'augmentation brutale de la transmission aux environs de 550nm soit moins marquée, le résultat obtenu est donc très proche de celui obtenu avec les verres à base de CdS, la coloration étant de type
15 anionique, où l'équilibre de S^{2-} et $S^{2-}n^{-}$ est déterminant.

En fait on note ainsi qu'une partie des sulfures et polysulfures présents favorisent des liaisons complexes avec le molybdène en faible quantité, pour
20 former de nouveaux composés tels que des sulfomolybdates et thiomolybdates sans doute responsables de l'apparition de la couleur ambre recherchée.

Enfin, en jouant sur le rapport MoO_3/SO_3 par le biais du jeu sur le rapport $MoSr/Sr + S$ du mélange,
25 on observe qu'on détermine la nuance de la teinte désirée.

Lorsque ce rapport augmente, la dérive se fait vers les orangés. Lorsque celui-ci diminue, la dérive
30 se fait vers les jaunes, ledit rapport variant entre de l'ordre de 0,017 et de l'ordre de 0,04.

Ainsi, avec l'invention l'utilisation du mélange vitrifiable décrit ci-avant, accompagné de la maîtrise des paramètres de fusion (température et temps de séjour dans le four) connue en elle-même, et
5 une oxydo-réduction du bain de verre optimisée grâce aux proportions adaptées, permet la fabrication d'ébauches en direct dans la teinte désirée sans traitement thermique supplémentaire.

On a représenté sur les figures 1A, 1B et 1C
10 d'autres modes de réalisation d'ébauches de verre 5, 6 et 7 obtenue par soufflage d'une goutte de verre teinté dans la masse selon l'invention, l'ébauche 1C étant prévue par exemple pour clignotant d'automobile.

15 L'épaisseur e , e' , e'' de la paraison 8, 9, 10, des ébauches pour ampoule dans leur partie éclairante est de l'ordre de $4/10^e$ de mm. Elle est fonction du poids du verre et de sa viscosité, avec une dispersion pouvant aller jusqu'à de l'ordre de $2/10^e$
20 de mm, les caractéristiques ci-dessus étant également applicables à l'ampoule de la figure 1.

Dans l'art antérieur il était difficile voire impossible de donner systématiquement une teinte précise à épaisseur de paraison égale, ce qui
25 entraînait éventuellement des teintes en dehors de la norme de couleur recherchée en fonction de la variation de couleurs incontrôlable, oscillant autour de la moyenne.

Avec l'invention, la dispersion n'étant plus due
30 qu'à la différence d'épaisseur à peu près contrôlable

mécaniquement, les teintes sont maintenant toujours dans la fourchette acceptable.

On a représenté sur la figure 2 le diagramme 11 de chromaticité montrant les caractéristiques de couleur de verres dans le triangle de couleur ambre ou orange des verres selon l'invention selon la Norme ECE « Economic commission of Europe » (référéncée 12) et selon la norme SAE « Society of automotive engineers » (référéncée 13). Les limites pour la couleur ambre dans ces normes peuvent être traduites par des quadrilatères élargies sur le diagramme, la norme ECE 12 étant incluse dans le quadrilatère le plus large de la norme SAE 13, vers la zone de plus haute pureté de la couleur.

Les cercles 14, les étoiles 15 et les triangles 16, 17 correspondent aux compositions de verres suivantes comprenant par exemple

SiO₂ 68% (Pondéral)
B₂O₃ 1,65%
Na₂O 9,10%
K₂O 8,10%
LiO₂ 1%
CaO 2,5%
BaO 2,5%
Al₂O₃ 1,8%

dans lesquels on fait varier les composants MoS₂, SrS et S, pour que le rapport MoS₂ / (SrS + S) soient de 0,017 pour les cercles 18, à 0,038 pour les étoiles 15 en passant par le rapport de 0,03 pour les triangles 17.

Les comparatifs avec les normes se font visuellement, des mesures colorimétriques étant menées à l'aide d'une sphère d'intégration et d'un colorimètre fabriqué par la société japonaise MINOLTA sous la référence Chroma-meter CL100 relié à un
5 calculateur de type connu, par exemple un calculateur de la société MINOLTA connu sous la référence DP100 pour avoir des valeurs globales de couleur.

Des mesures sur des zones plus précises sont
10 ensuite réalisées à l'aide d'un colorimètre de marque THOMA sous la référence TF6-120.

Dans les deux cas, l'illuminant est normalisé de type "A", dont la température de couleur proximale est de 2856°K . Cet illuminant est relié à une
15 alimentation stabilisée dont la tension est ajustée à 13,5V.

Les mesures se font sur deux points x et y selon le référentiel CIE 1931 (Commission internationale de l'éclairage). Elles permettent de définir la
20 saturation, la longueur d'onde dominante ainsi que la position de la couleur de l'échantillon sur le diagramme de chromaticité mais surtout la position par rapport aux deux normes existantes définissant la teinte ambre destinée à la signalisation.

25 Sur cet espace de couleur, sont donc positionnées les figures géométriques (étoiles 15, triangles 17, ...) représentatives de quelques nuances de teinte que le rapport bisulfure de molybdène/sulfure de strontium+soufre permet d'atteindre.

30 L'augmentation de ce rapport, démontre la capacité de production d'une multitudes de nuances différentes

allant du verre jaune (croix cerclées 18) de coordonnées chromatiques moyennes : $x = 0,525$, $y = 0,448$, vers des oranges dont les coordonnées se situent à l'intérieur de la norme SAE (triangles 17) jusqu'à des rouges orangées à l'intérieur des normes ECE et SAE de coordonnées chromatiques moyennes : $x = 0,584$, $y = 0,412$ (cercles 14), en passant par des jaunes orangés. Les étoiles 15 représentent les mesures de couleur effectuées sur des lampes finies par un laboratoire de contrôle. Coordonnées moyennes : $X = 0,579$, $y = 0,416$.

On a donné ci-après quelques compositions de verre obtenues avec les mélanges selon l'invention.

EXEMPLE 1 :

La base du verre est de type silico-sodo-calcique, les constituants principaux étant les suivants :

SiO₂ 65-72% (Pourcentages en masse pondérale)

B₂O₃ 0,5-3%

Na₂O 5-15%

K₂O 5-15%

LiO₂ 0.2-2%

CaO 1-5%

MgO 0,2-2%

SrO 2-7%

BaO 0,5-4%

Al₂O₃ 0,5-3%

MoO₃ 0,05-0,5%

SO₃ 0,1-0,7%

Dans cet exemple une partie de l'oxyde de sodium Na₂O est apporté par du chlorure de sodium NaCl qui participe à l'affinage du verre.

Des éléments comme les oxydes de fer, de titane et de zirconium Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ... sont présents en faibles quantités (impuretés non ajoutées volontairement).

5 Sur cette base, les propriétés physiques moyennes du verre obtenu sont les suivantes, la terminologie anglosaxonne en général en vigueur pour désigner ces paramètres étant conservée :

Point de fusion (« Melting point ») : ($\log \eta = 2$)
10 1360°

Point de prélèvement (« Gob point ») : ($\log \eta = 3$)
 1110°

Point de ramolissement (« Softening point ») :
(Littleton $\log \eta = 7,6$) 675°

15 Point de recuit (« Annealing point ») : ($\log \eta = 13$) 515°

T_g ($\log \eta = 13,3$) : 500°

Point de trempe (« Strain point ») : ($\log \eta = 14,5$) 460°

20 $\Delta l_{20/300^\circ} = 93,10^{-7}$

EXEMPLE 2 :

Cette base peut avantageusement être adaptée au verre sodo-calcique couramment présent dans l'industrie de la lampe d'éclairage avec un coût
25 moindre, ce qui donne les proportions suivantes :

SiO_2 68-72% Pondéral

Na_2O 12-16%

K_2O 0,5-1,5%

LiO_2 0.2-1%

30 CaO 6-9%

MgO 0,2-2%

BaO 0,5-2%

SrO 2-7%

BaO 0,5-4%

Al₂O₃ 1-3%

5 MoO₃ 0,05-0,5%

SO₃ 0,1-0,7%

Ici encore une partie de l'oxyde de sodium Na₂O peut être apportée par du chlorure de Sodium NaCl qui participe à l'affinage du verre.

10 Des éléments comme Fe₂O₃, TiO₂, ZrO₂ ... sont également présents en faibles quantités (impuretés).

Les caractéristiques physiques moyennes du verre sont alors les suivantes :

Point de fusion (« Melting point ») : (log η = 2)
15 1390°

Point de prélèvement (« Gob point ») : (log η = 3)
1140°

Point de ramolissement (« Softening point ») :
(log η = 4) 975°

20 Point de recuit (« Annealing point ») : (log η = 7,6) 695°

Tg (log η = 13) : 530°

Point de trempe (« Strain point ») : (log η = 13,3) 503°

25 Δl de 20 à 300° = 10-7° C-1=93

Elles peuvent être utilisées pour le montage de lampes destinées à la signalisation dans l'automobile.

30 Les ébauches ainsi fournies dans des nuances de teinte adaptée peuvent également être utilisées pour le montage de lampes d'éclairage domestiques et/ou de

décoration avec une grande diversité de formes et de teintes réalisables.

Ainsi les verres produits peuvent remplacer avantageusement les ampoules fantaisies destinées à la décoration et revêtues d'un vernis ambre comme par exemple montrés sur les figures 1, 1A et 1B.

On va maintenant décrire en référence aux figures 3 et 4 les procédés de fabrication d'ébauches en continu selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

La figure 3 montre un dispositif 20 permettant de mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

Il comporte le four de fusion du verre 21, un canal 22 de remplissage de verre en fusion à partir du four, un distributeur 23 alimentant le carrousel 24 de formation des ébauches qui sera plus particulièrement décrit en référence à la figure 4, des moyens de régulation et de contrôle par automate 25 d'alimentation en air comprimé 26, d'alimentation en air de refroidissement 27 et de régulation et de distribution de l'air soufflé 28.

Celui-ci comporte notamment un compresseur et des moyens de stabilisation de la pression exercée lors du soufflage par une chaîne de contrôle de procédé avec automate

Le carrousel alimente ensuite en ébauches formées 29, un convoyeur à bandes 30 qui traverse en continu un tunnel de refroidissement dont le but est de maintenir la température des ébauches à environ 550° durant par exemple 1 à 2mn de façon à libérer le verre de ses tensions mécaniques internes créées lors

du refroidissement brutal (1200° à 580°) sur la machine durant le moulage puis de refroidir ces ébauches lentement (20 à 30mn) jusqu'à la température ambiante, cette opération n'influençant aucunement la
5 couleur.

Des moyens de contrôle 32 (automate) permettent la bonne opération du tapis convoyeur, les ébauches obtenues en continu à une cadence par exemple de 90 la minute et à leur couleur définitive étant ensuite
10 refroidies dans un tunnel 31 pendant de l'ordre de 20 minutes pour passer de $500^{\circ}\text{C}/600^{\circ}\text{C}$ à 40°C . Elles sont récupérées à la sortie du tunnel en 33 pour être stockées en 34.

La figure 4 est une vue de dessus schématique du
15 carrousel 24 décrit ci-avant et qui permet la formation des ébauches en continu par soufflage.

On a représenté référencé de 41 à 69 les différentes étapes/postes de formation de l'ébauche mettant en œuvre ce carrousel pour la fabrication par
20 soufflage selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

Après préparation du mélange dans les proportions déterminées, on l'introduit par batch successif dans le four pour alimenter le bain de verre en fusion. La
25 pâte de verre est ainsi portée de façon connue à la température de 1350°C à 1500°C , où elle se maintient pendant un temps déterminé de fusion de façon à la portée de l'homme du métier.

La pâte en fusion s'écoule lentement vers le
30 carrousel, pour être prélevée à une température de l'ordre de 1150°C à partir d'une cuvette, la

formation de l'ébauche étant ensuite effectuée en fonction des étapes suivantes.

41. Préparation du verre. (Température cuvette)
42. Formation de la goutte. (Feeder plongeur)
- 5 43. Coupe de la goutte. (Ciseaux)
44. Position de la goutte sur le marbre.
45. Pressage de la goutte en forme de pastille.
46. Transfert et dépôt sur la table.
47. Refroidissement localisé de la pastille.
- 10 48. Refroidissement d'allongement.
49. Pulvérisation à l'eau des 1/2 moules garnis.
50. Début de rotation des tables.
51. Elimination des excès d'eau dans les moules.
52. Auto-formation de la paraison.
- 15 53. Descente de la buse formation de la bague.
54. 1^{er} soufflage dans la paraison.
55. Soufflage sur l'extérieur des paraïsons.
56. 2^{ème} soufflage dans la paraison.
57. Fermeture des moules.
- 20 58. 1^{er} soufflage de remplissage.
59. 2^{ème} soufflage de finition.
60. Remontée de la buse.
61. Ouverture du moule.
62. Chalumeau de réchauffage.
- 25 63. Arrêt de rotation de la table.
64. Séparation de la bagué dans l'ébauche.
65. Ejection de l'ébauche.
66. Ejection de la bague, arrosage des tables.
67. Refroidissement à l'air des tables.
- 30 68. Convoyage des objets à l'arche de refroidissement.

69. Entrée dans l'arche de refroidissement pour évacuation des contraintes thermiques uniquement.

Les étapes 41 à 69 durent de l'ordre de 30
5 secondes à 2 minutes en fonction de la vitesse de rotation séquentielle du carrousel.

Comme il va de soi et comme il résulte également de ce qui précède, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation plus
10 particulièrement décrits. Elle en embrasse au contraire toutes les variantes et notamment celles où ce sont des tubes et non des ébauches qui sont ainsi réalisés.

REVENDEICATIONS

1. Verre ambré teinté dans la masse formé à partir d'un mélange vitrifiable à base d'une composition
5 silico-sodo-calcique, caractérisé en ce que ledit mélange comprend pour 100% en poids de mélange, de 0,01% à 1% en poids de bisulfure de Molybdène, de 0,01% à 7% en poids de sulfure de Strontium et du Soufre.

10 2. Verre ambré selon la revendication 1, caractérisé en ce que le % de sulfure de Strontium est inférieur ou égal à 3,5% du poids du mélange.

3. Verre ambré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
15 % de bisulfure de Molybdène est inférieur ou égal à 0,3% du poids de la composition.

4. Verre ambré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux de fer du mélange est inférieur à 0,04%.

20 5. Verre ambré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux de Soufre du mélange est compris entre 1% et 2%.

6. Verre ambré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
25 mélange comporte jusqu'à 0,2% d'aluminium en poudre.

7. Verre ambré teinté dans la masse obtenu à partir d'un mélange, ledit verre comprenant pour 100% en poids de verre fondu

SiO₂ 65-72%

30 B₂O₃ 0,5-3%

Na₂O 5-15%

K₂O 5-15%

Li₂O 0.2-2%

CaO 1-5%

BaO 0,5-4%

5 Al₂O₃ 0,5-3%

MoO₃ 0,05-0,5%

SO₃ 0,1-0,7%

10 le Mo₃ et le SO₃ étant obtenus à partir du disulfure de Molybdène MoS₂, du sulfure de Strontium SrS et du soufre S tels que le rapport MoS₂/SrS + S dans le mélange soit compris entre 0,015 et 0,04.

8. Verre ambré selon la revendication 7 caractérisé en ce que le rapport MoS₂/SrS + S est compris entre 0,03 et 0,038.

15 9. Procédé de fabrication d'une ébauche (2, 5, 6, 7, 29) en verre ambré à partir d'un mélange à base d'une composition silico-sodo-calcique, caractérisé en ce que on réalise le mélange en additionnant à la composition, pour 100% en poids de mélange, de 0,01%
20 à 1% en poids de bisulfure de Molybdène, de 0,01% à 7% en poids de sulfure de Strontium et du Soufre, puis on élabore le verre à partir dudit mélange dans un four de façon connue en elle même, et on forme directement l'ébauche dans sa couleur définitive par
25 soufflage sans traitement thermique complémentaire autre que le refroidissement contrôlé pour éliminer les contraintes thermiques.

10. Procédé de fabrication d'une ébauche selon la revendication 9, caractérisé en ce que le % de
30 sulfure de Strontium est inférieur ou égal à 3,5% du poids du mélange.

11. Procédé de fabrication d'une ébauche selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le % de bisulfure de Molybdène est inférieur ou égal à 0,3% du poids du mélange.

5 12. Procédé de fabrication d'une ébauche selon l'une quelconques des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que on élimine les particules de fer de façon magnétique pour que le taux de fer du mélange soit inférieur à 0,04%.

10 13. Procédé de fabrication d'une ébauche selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le taux de Soufre du mélange est compris entre 1% et 2%.

15 14. Procédé de fabrication d'une ébauche selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que on contrôle la nuance de la teinte du verre en modifiant les paramètres d'oxydoréduction à l'intérieur du four de chauffe par justement de la quantité d'un réducteur à base de
20 poudre métallique jusqu'à hauteur de 0,3% en poids du mélange.

15 15. Ampoule en verre ambré pour système d'éclairage obtenue à partir d'une ébauche produite avec le procédé selon l'une quelconque des
25 revendications 9 à 14, pour utilisation comme clignotant ou moyen de signalisation d'automobiles.

1/4

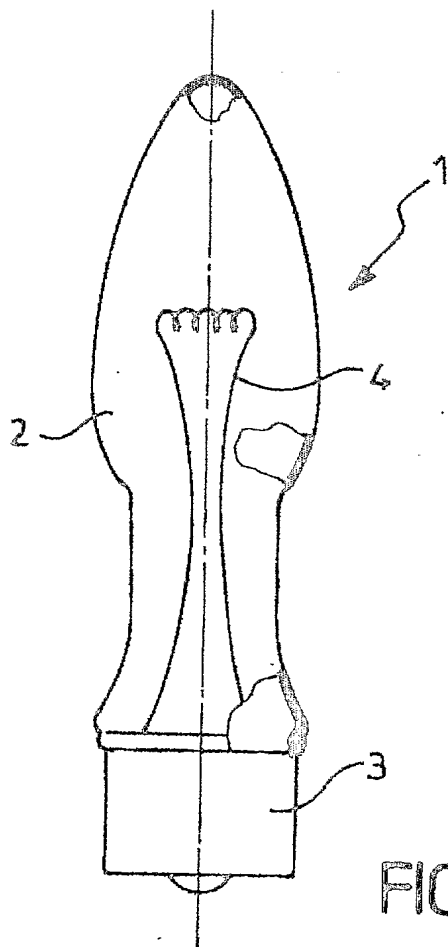


FIG. 1

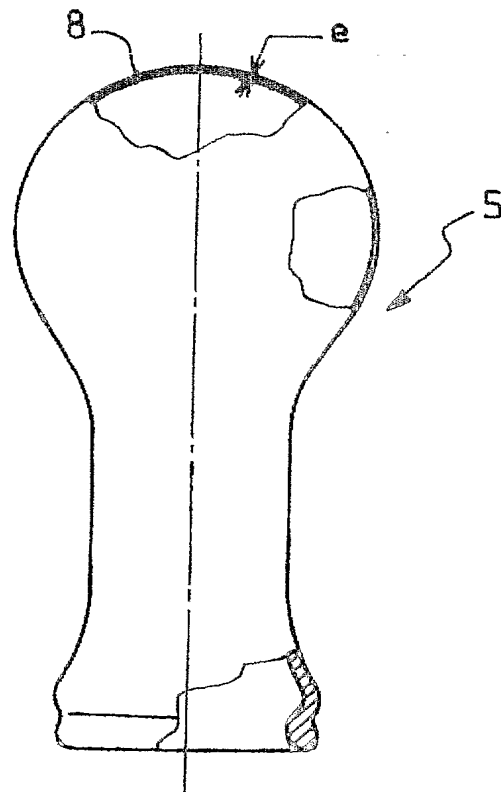


FIG. 1A

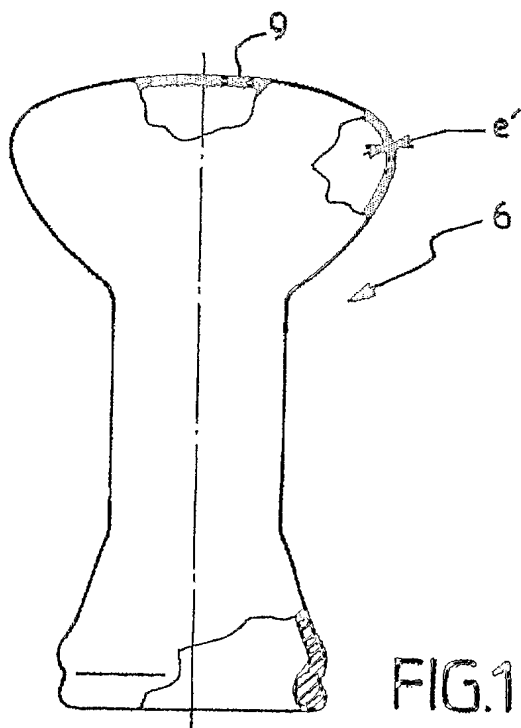


FIG. 1B

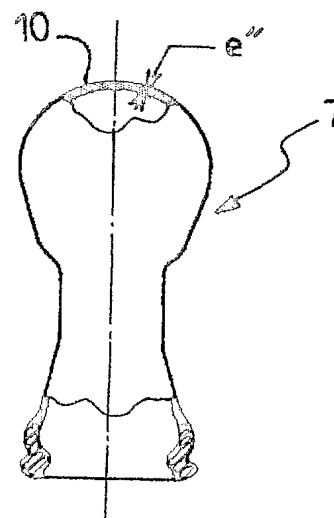


FIG. 1C

1/4

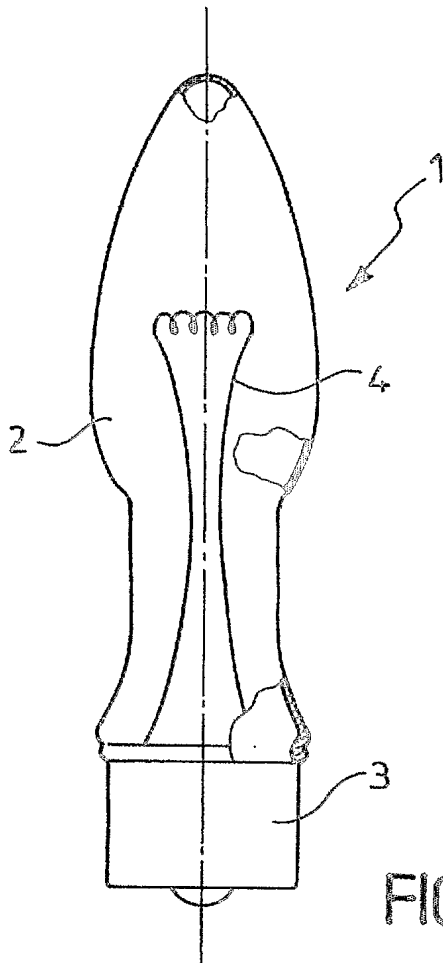


FIG.1

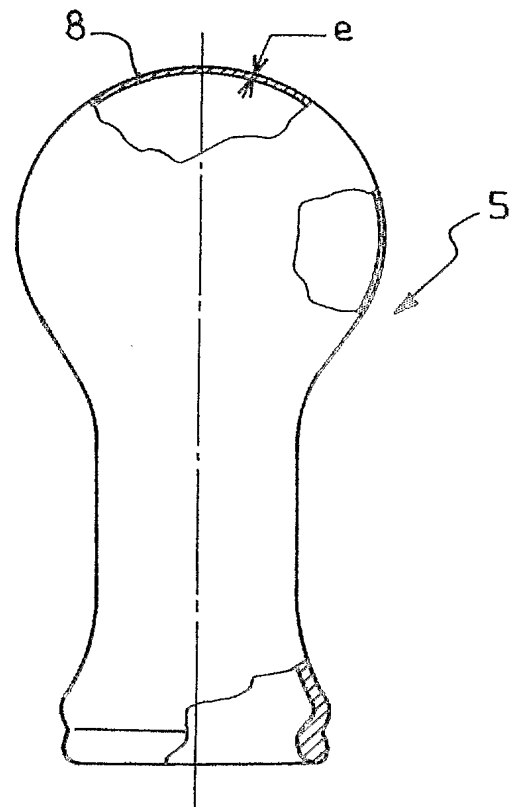


FIG.1A

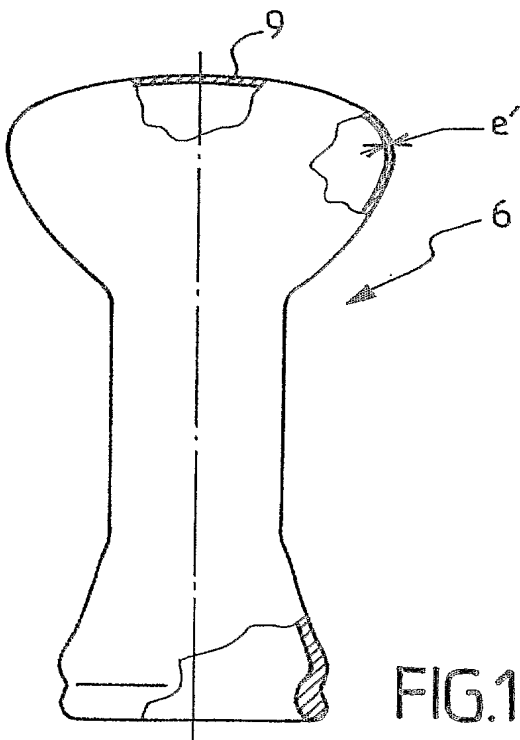


FIG.1B

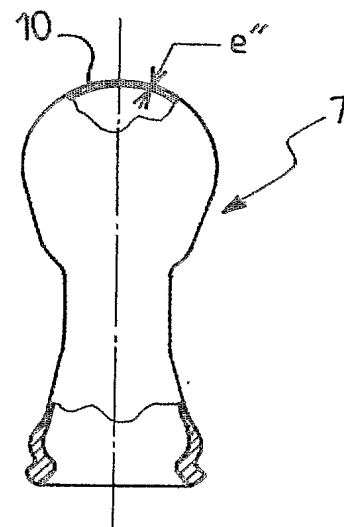


FIG.1C

214

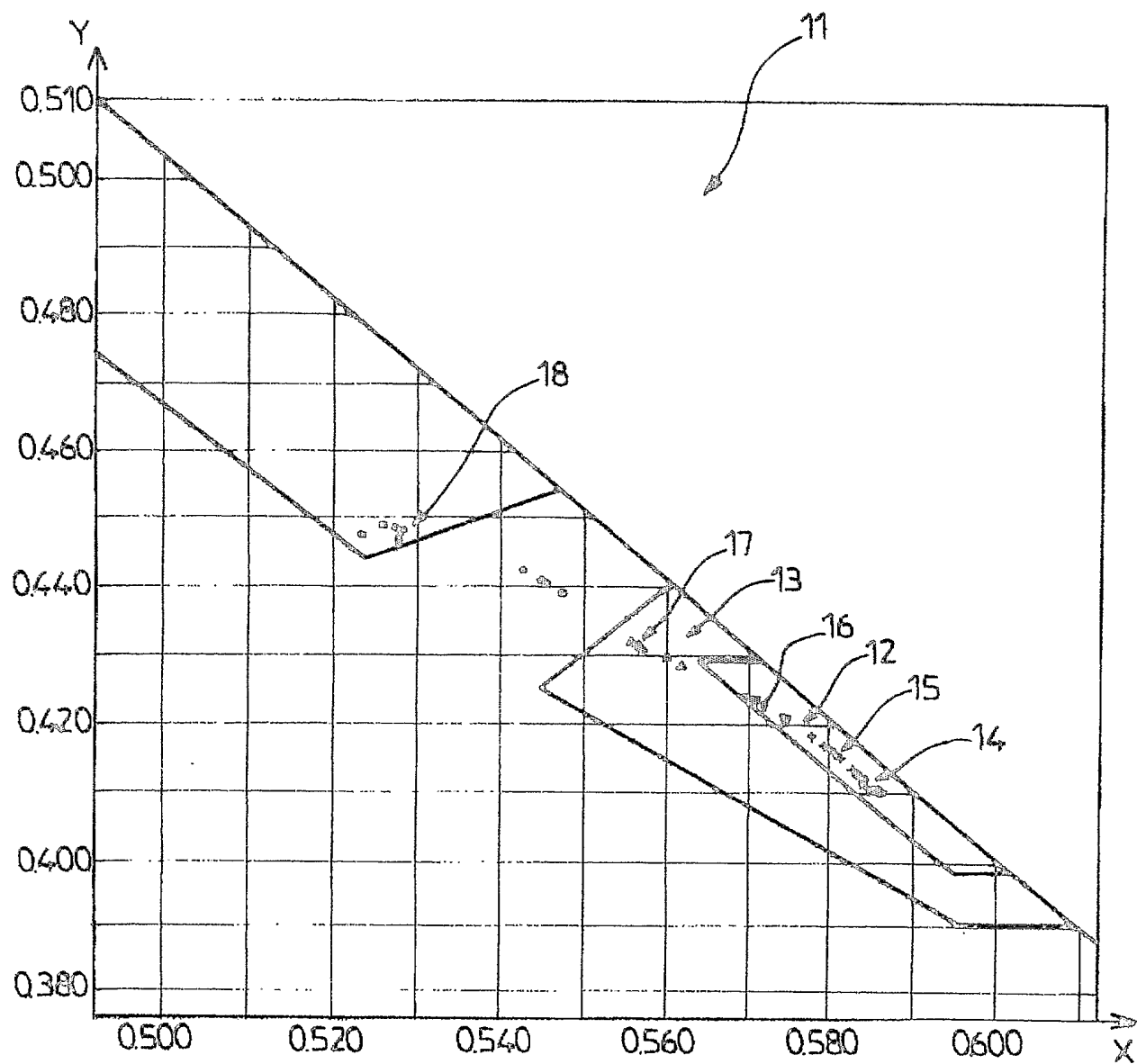


FIG. 2

2/4

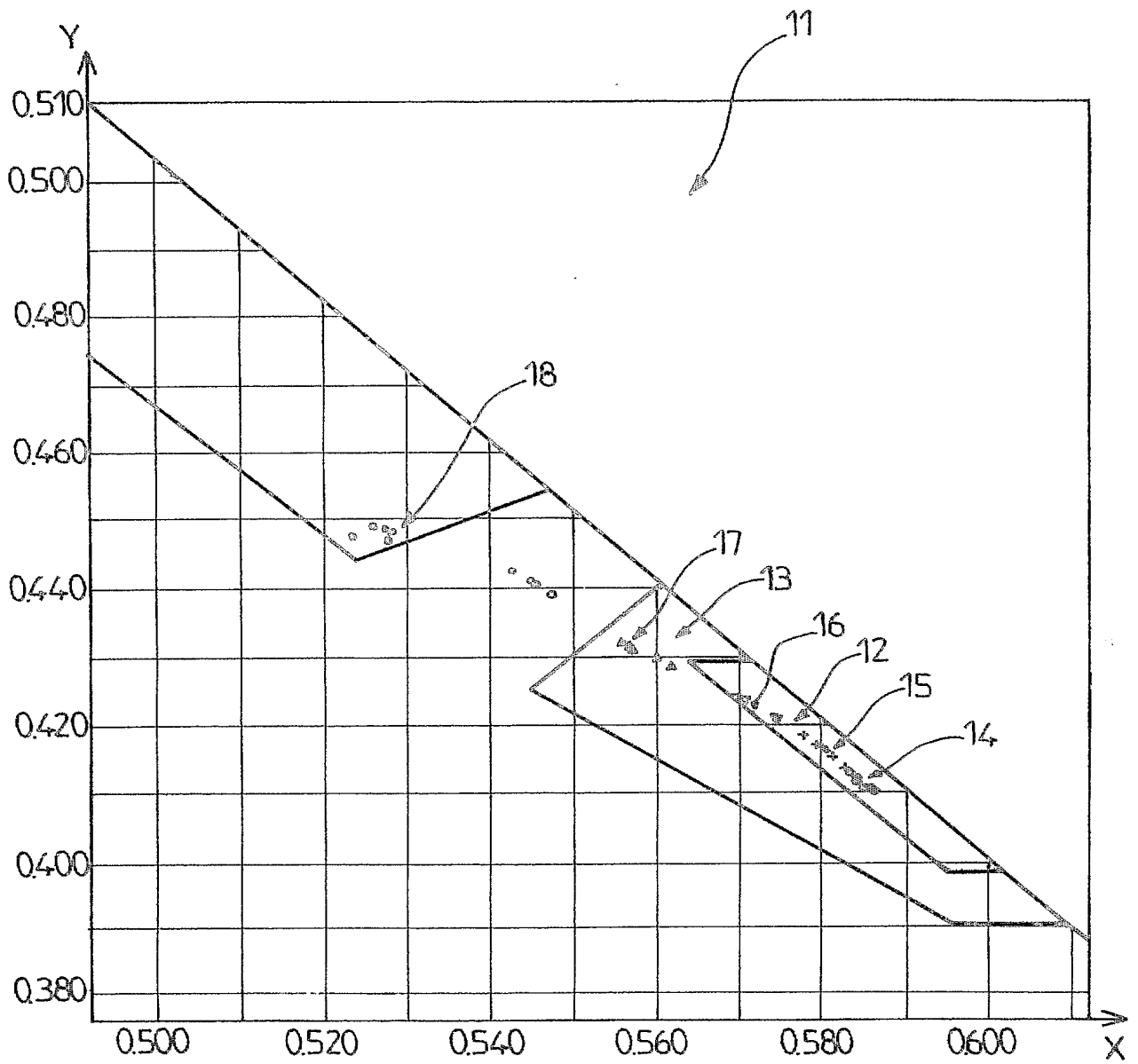


FIG. 2

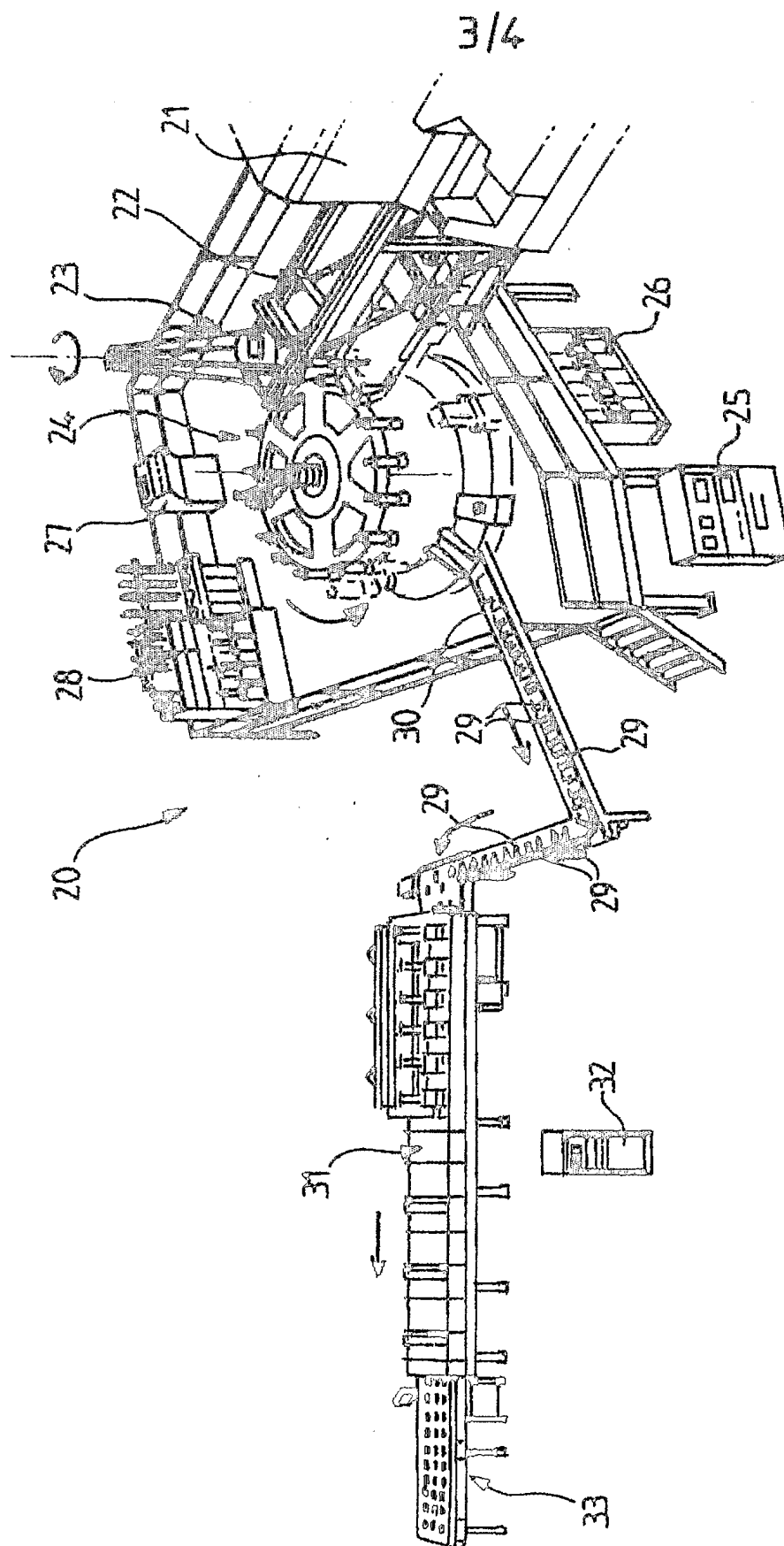


FIG. 3

3/4

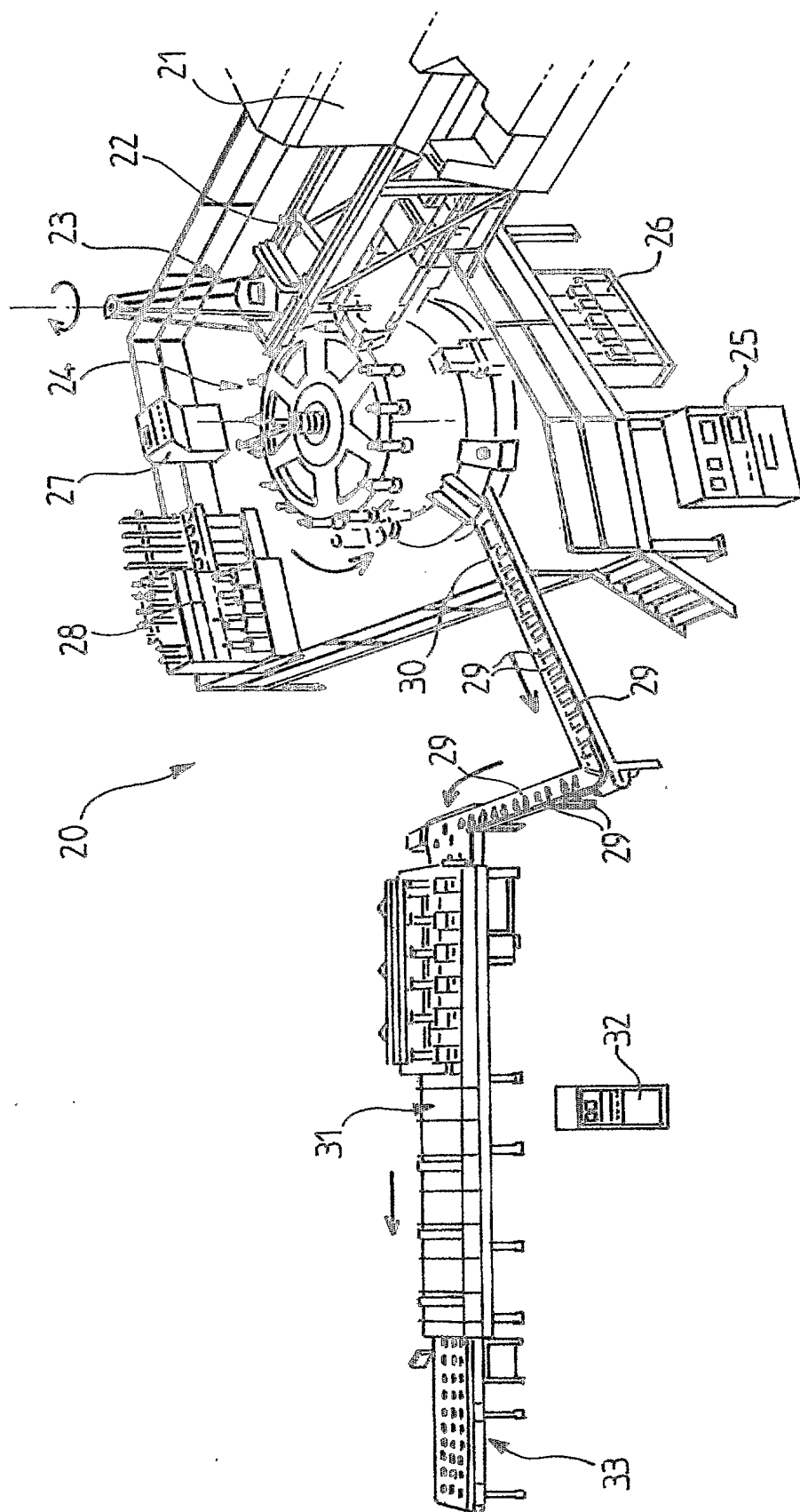
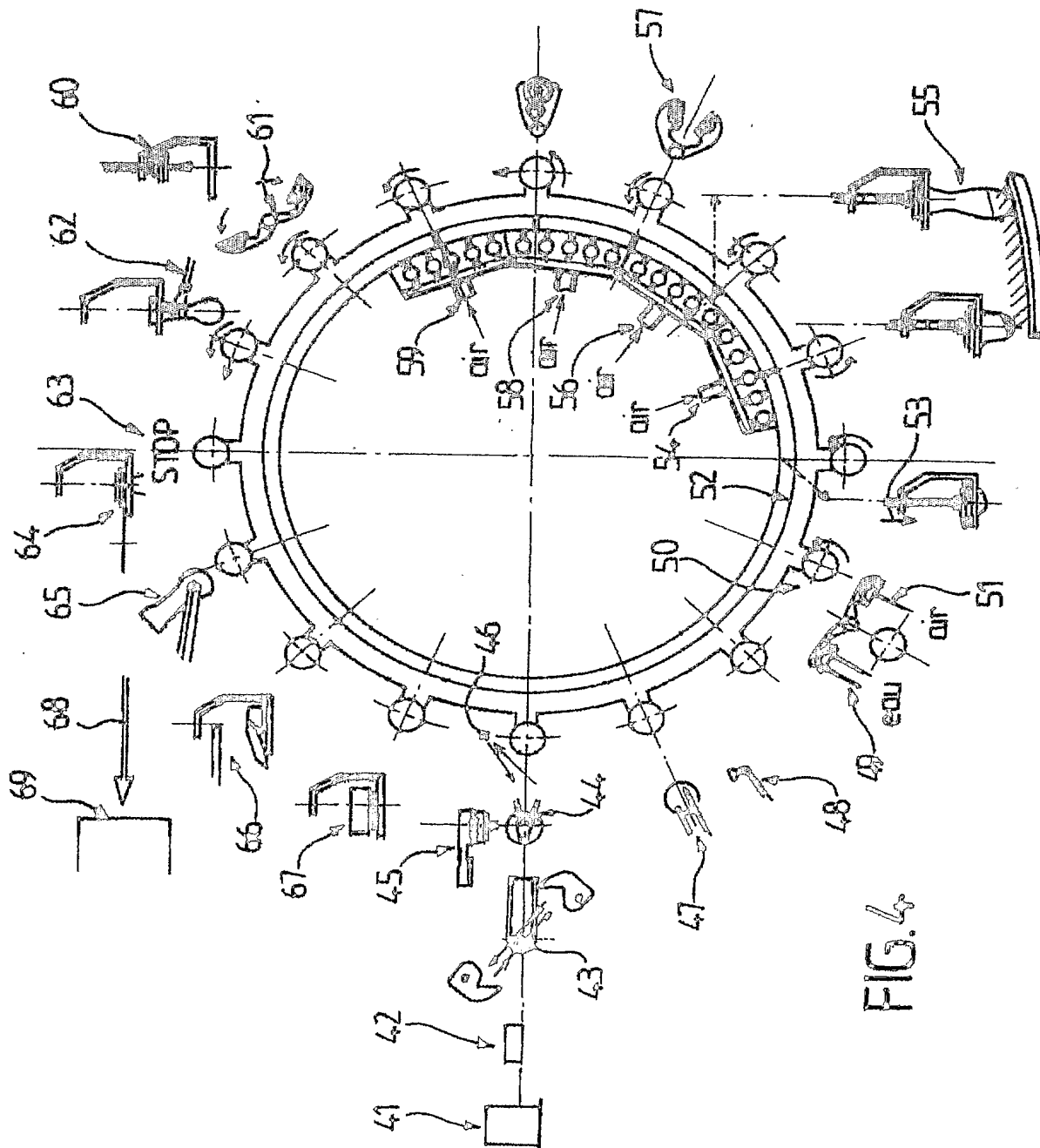


FIG. 3

4/4



4/4

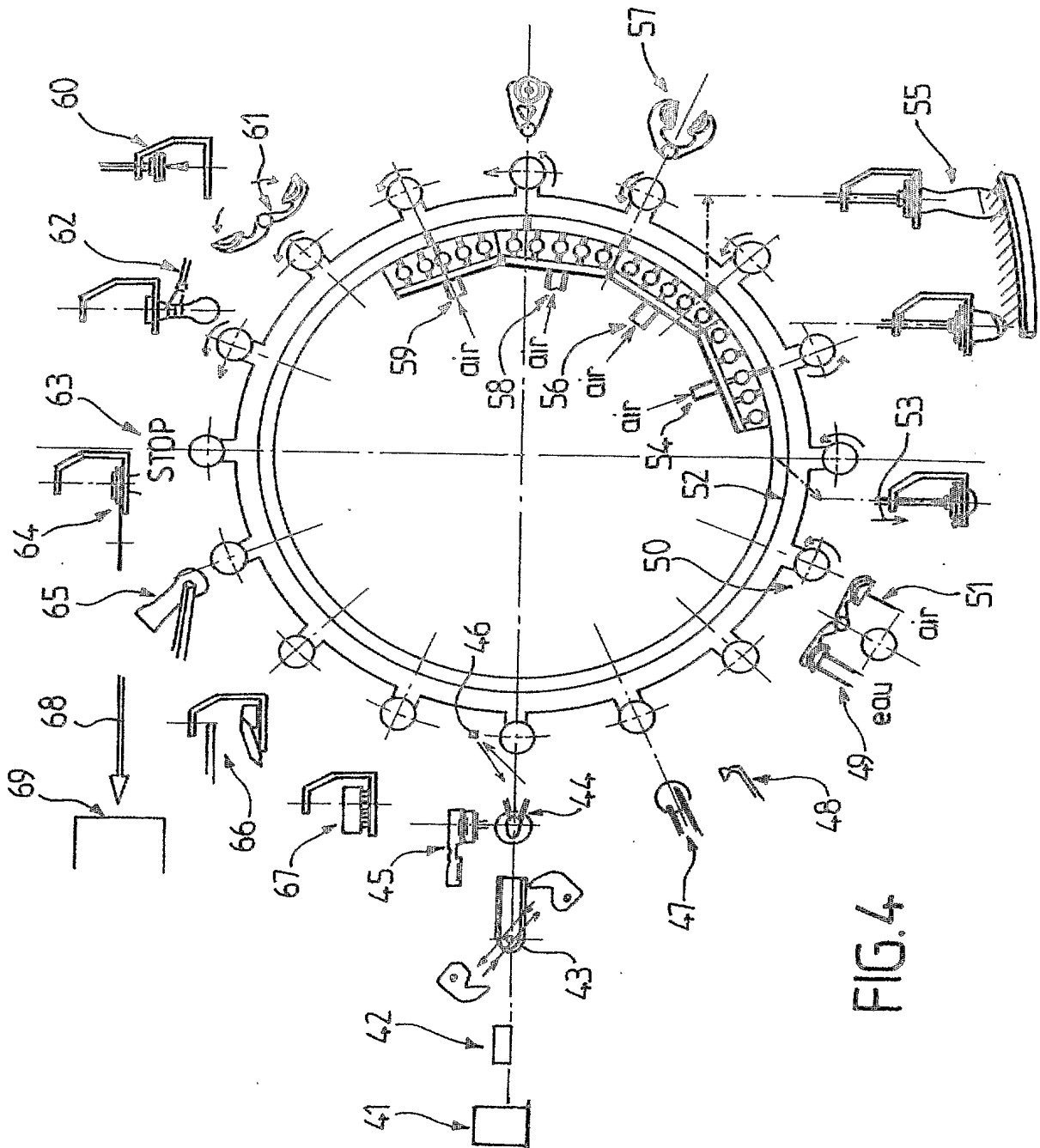
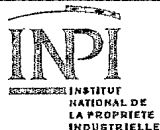


FIG.4



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0450
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) VERRE AMBRE, PROCEDE DE FABRICATION D'EBAUCHES D'AMPOULE TEINTEE ET AMPOULES TEINTEES OBTENUES AVEC UN TEL VERRE		
LE(S) DEMANDEUR(S) : BENECH Frédéric Avocat 146-150, avenue des Champs-Élysées F-75008 PARIS		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		LEFEVRE
Prénoms		Christian
Adresse	Rue	5, rue de la Grande Côte
	Code postal et ville	110220 PINEY
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		LEPESQUEUX
Prénoms		François
Adresse	Rue	1, Villa Courtalon
	Code postal et ville	110100 TROYES
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
PARIS, le 24 décembre 2003 BENECH Frédéric (Avocat - Mandataire)		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



12
13
14
15
16
17

